

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P. V. n° 16.901

N° 1.435.379

Classification internationale :

C 08 f

Procédé pour stabiliser le chlorure de polyvinyle rigide contre les effets de la lumière.

Société dite : AMERICAN CYANAMID COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

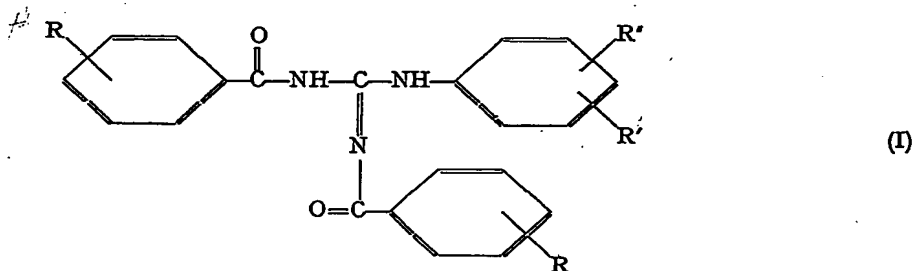
Demandé le 13 mai 1965, à 14^h 20^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 7 mars 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 16 de 1966.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 30 juillet 1964, sous le n° 386.386, aux noms de Mary Lou SIANO et Matthew Peter DIGIAIMO.)

La présente invention se rapporte à l'emploi | ci-après dans le chlorure de polyvinyle rigide (non plastifié).



dans la formule I ci-dessus, les symboles R et R' représentent séparément des atomes d'hydrogène, des restes alkyles, cycloalkyles (à 5-6 atomes de carbone), aryles, hydroxy, alkoxy, ou des atomes d'halogène; et R'' à la même signification, que R ou représente des restes carboxyméthyles, alkoxy-carbonyles, alkanamido ou carboxy.

Dans toute la présente demande, on désigne par chlorure de polyvinyle rigide les compositions polymères de chlorure de vinyle ne contenant pas des quantités importantes de plastifiant. L'expression chlorure de polyvinyle rigide s'oppose à l'expression chlorure de polyvinyle souple désignant un chlorure de polyvinyle qui contient une quantité importante de plastifiant.

La sensibilité à la lumière et à la chaleur des compositions de chlorure de polyvinyle souple ou rigide a été reconnue très tôt et, dans une certaine mesure, traitée par incorporation dans les compositions polymères de quantités efficaces de stabilisants à la chaleur ou à la lumière. Assez récemment, un progrès dans ce domaine a été réalisé par l'utilisation, en combinaison, de stabilisants à la chaleur appartenant à une classe particulière et de stabilisants à la lumière appartenant également à une classe particulière. Ainsi,

le brevet américain n° 2.912.411 du 10 novembre 1959, décrit un procédé pour stabiliser les compositions de chlorure de polyvinyle par incorporation d'une amide phosphoreuse (comme stabilisant à la lumière) en addition à un stabilisant classique à la chaleur, par exemple le carbonate de sodium, le ricinoléate de cadmium ou un époxyde (hydrochlorophile) organique. Bien que ce brevet ne contienne aucune indication précise selon laquelle l'invention serait limitée expressément à la stabilisation du chlorure de polyvinyle souple, on peut observer que dans les exemples de ce brevet, le chlorure de polyvinyle est plastifié dans tous les cas (c'est-à-dire qu'il s'agit d'un produit du type souple) par du phtalate de dioctyle. Une tentative de stabilisation du chlorure de polyvinyle rigide conformément aux enseignements du brevet ci-dessus mène à des résultats décourageants. En l'absence de tout plastifiant, le chlorure de polyvinyle rigide et stabilisé à la chaleur n'est que très légèrement sensible à l'effet stabilisant de la triamide phosphoreuse. Ainsi le chlorure de polyvinyle rigide (c'est-à-dire le chlorure de polyvinyle sans plastifiant) n'est rendu que très légèrement plus stable à la lumière que le chlorure de polyvinyle qui ne contient que le stabilisant à la chaleur.

L'augmentation de stabilité n'est que très légère et justifie à peine les dépenses provoquées par l'addition du composant complémentaire. Ces constatations sont illustrées dans le tableau I ci-après.

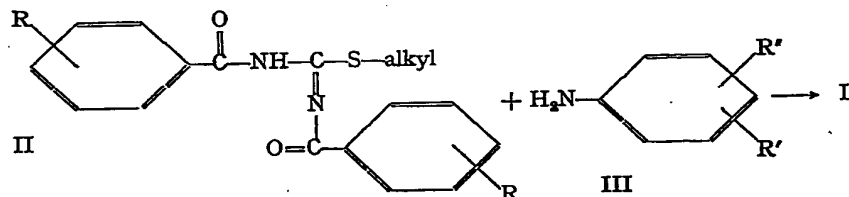
TABLEAU I
Chlorure de Polyvinyle rigide

Additifs		Heures d'exposition aux rayons ultraviolets H pour une augmentation de 15 points de l'indice de jaune
Type	Concentration	
	poids	
Témoin.....	—	Dégradation sur laminoin
Mercaptide d'organo-étain (Thermolite 31)	2 %	185
Mercaptide d'organo-étain (Thermolite 31)	2 %	
Triamide hexaméthyl-phosphorique.....	0,5 %	

Le stabilisant qui s'est donc montré très intéressant pour le chlorure de polyvinyle souple ne présente donc en soi qu'un intérêt limité pour le chlorure de polyvinyle rigide. Tenu compte de cette constatation, l'invention concerne précisément une combinaison stabilisante susceptible d'augmenter la stabilité du chlorure de polyvinyle rigide.

D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après :

Conformément à l'invention, un chlorure de polyvinyle rigide qui contient un stabilisant à la chaleur de type classique est rendu stable à la lumière par addition d'un composé de formule I ci-dessus.



D'une manière générale, en raison de la facilité d'approvisionnement des produits de départ, il est préférable de préparer des guanidines de formule I dans lesquelles les groupes alkyles et alkoxy ne contiennent pas plus de 18 et de préférence contiennent moins de 8 atomes de carbone; les groupes cycloalkyles contiennent de 5 à 6 atomes de carbone et les groupes aryles ne contiennent qu'un cycle homogène hexagonal pouvant porter des substituants simples tels que des restes alkyles ou alkoxy inférieurs, des atomes d'halogène, des restes alkanamido, etc...

La quantité de 1,2-dibenzoyl-3-phénylguanidine utilisée doit être comprise entre 0,1 et 2,0 % de préférence entre 0,2 et 1,0 % du poids du chlorure de polyvinyle.

On notera que l'invention concerne plus particulièrement la stabilisation du chlorure de polyvinyle contre les dégradations dues à la chaleur et à la lumière ambiantes rencontrées lors d'un emploi normal d'articles manufacturés en cette matière plastique. Il faut d'autres stabilisants à la chaleur pour empêcher le chlorure de polyvinyle d'être dégradé aux températures nécessaires pour mélanger et former le chlorure de polyvinyle.

Le stabilisant à la chaleur qu'on doit utiliser dans le chlorure de polyvinyle pour le rendre apte aux traitements à température élevée peut être l'un quelconque des types de stabilisants bien connus. En fait, le chlorure de polyvinyle du commerce est toujours traité en présence d'un stabilisant à la chaleur et les types utilisés habituellement peuvent être utilisés dans l'invention aux quantités normales. La plupart des stabilisants à la chaleur sont des composés organométalliques. Cependant, on peut également utiliser des composés minéraux comme le carbonate de sodium. Parmi les composés organométalliques stabilisant à la chaleur on pourra citer les composés d'organoétain (le dimaléate d'étain-dibutyle, le dilaurate d'étain-dibutyle, l'ester octylique de l'acide étain-dibutylthioglycique) les sels de cadmium ou de baryum (stéarate de baryum, stéarate de cadmium, ricinoléate de baryum, ricinoléate de cadmium, octylphénate de baryum); et les accepteurs d'acides du type époxyde organique (huile de soya époxydée, époxy-stéarates de méthyle).

Les guanidines de formule I peuvent être préparées par réaction d'une 1,3-dibenzoyl-2-alkylisothiouree (II) avec une amine aromatique (III) conformément au schéma ci-après :

Les 1,3-dibenzoyl-2-alkylisothiourees (II) qu'on peut utiliser dans la préparation des guanidines de formule I comprennent la 1,3-dibenzoyl-2-méthylisothiouree, la 1,3-dibenzoyl-2-éthylisothiouree, la 1,3-bis(4-chlorobenzoyl)-2-éthylisothiouree, la 1,3-bis(4-fluorobenzoyl)-2-éthylisothiouree, la 1,3-bis(4-méthoxybenzoyl)-2-éthylisothiouree, la 1,3-bis(4-éthoxybenzoyl)-2-éthylisothiouree, la 1,3-bis(4-n-propoxybenzoyl)-2-éthylisothiouree, la 1,3-bis(4-n-butoxybenzoyl)-2-éthylisothiouree, la 1,3-di-*o*-toluoyl-2-éthylisothiouree, la 1,3-di-*p*-toluoyl-2-n-propylisothiouree, la 1,3-di-*m*-toluoyl-2-méthylisothiouree, etc...

thiourée, la 1,3-bis(4-éthylbenzoyl)-2-éthylisothiourée, la 1,3-bis(2-éthylbenzoyl)-2-éthylisothiourée, la 1,3-bis(4-*n*-propylbenzoyl)-2-méthylisothiourée, la 1,3-bis(4-cyclohexylbenzoyl)-2-éthylisothiourée, la 1,3-bis(4-phénylbenzoyl)-2-éthylisothiourée, la 1,3-disalicyloyl-2-éthylisothiourée, etc.

Les 1,3-dibenzoyl-2-alkyl-isothiourées (II) peuvent être préparées par réaction d'une S-alkylisothiourée avec le chlorure de benzoyle ou un chlorure de benzoyle substitué conformément au procédé du brevet allemand n° 456.098 du 17 juillet 1925.

Comme amines aromatiques (III) représentatives susceptibles d'être utilisées dans la préparation

des guanidines de formule I on citera l'aniline, la *o*-anisidine, la *m*-anisidine, la *p*-anisidine, la *p*-chloroaniline, la *o*-chloroaniline, la *m*-chloroaniline, la *p*-bromoaniline, la *m*-fluoroaniline, la 2,4-diméthoxyaniline, la *p*-acétamidoaniline, la *p*-éthoxycarbonylaniline, le *o*-aminophényle et le *p*-aminophénol, la *p*-toluidine, l'*o*-toluidine, la *p*-éthylanilidine, la *p*-cyclohexylaniline, l'acide *o*-aminobenzoïque, l'acide *p*-aminophénylacétique, la 2,5-dichloroaniline, la 3,4-dichloroaniline, la 2-chloro-5-méthylaniline, la 5-chloro-2-méthylaniline, la 2,5-diméthylaniline, la 2-méthyl-5-tertiaire-butylaniline, l'acide 4-amino-2-hydroxybenzoïque, etc.

TABLEAU II

N°	Guanidine utilisée comme additif				Exposition à la lampe à ultraviolet (Heures pour une augmentation de 15 points de l'I. J.)
	R	R	R'	R'	
1.....	H	H	<i>o</i> -CH ₃	H	370
2.....	H	H	<i>p</i> -CH ₃	H	480
3.....	H	H	<i>m</i> -OCH ₃	H	480
4.....	H	H	<i>p</i> -OCH ₃	H	520
5.....	H	H	<i>o</i> -Cl	H	430
6.....	H	H	<i>m</i> -Cl	H	380
7.....	H	H	<i>p</i> -Cl	H	500
8.....	H	H	<i>o</i> -COOH	H	230
9.....	H	H	<i>p</i> -CH ₂ COOH	H	370
10.....	H	H	2-CH ₃	5-CH ₃	420
11.....	H	H	2-CH ₃	5-CH(CH ₃) ₂	420
12.....	H	H	2-CH ₃	5-Cl	380
13.....	H	H	2-Cl	5-Cl	420
14.....	H	H	3-Cl	4-Cl	420
15.....	H	H	2-COOH	3-OH	380
16.....	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -Cl	H	H	450
17.....	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -OCH ₃	H	660
18.....	H	H	2-OCH ₃	4-OCH ₃	590
19.....	H	H	<i>p</i> -C ₆ H ₅ (<i>n</i>)	H	480
20.....	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -Cl	H	540
21.....	H	H	<i>p</i> -OH	H	390
22.....	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -OCH ₃	H	H	410
23.....	H	H	<i>o</i> -OH	H	460
24.....	H	H	<i>p</i> -OCOC ₂ H ₅	H	380
25.....	H	H	H	H	250
26.....	Pas d'additif				151

Les 1,2-dibenzoyl-3-phényl-guanidines de formule I qu'on peut utiliser dans la pratique de l'invention comprennent entre autres la 1,2-dibenzoyl-3-phénylguanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(2-méthoxyphényl)-guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(4-méthoxyphényl)-guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(3-méthoxyphényl)-guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(4-chlorophényl)-guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(2-chlorophényl)-guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(3-chlorophényl)-guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(*p*-tolyl)-guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(2,5-dichlorophényl)-guanidine, la 1,2-bis(4-méthoxybenzoyl)-3-(*p*-méthoxyphényl)-

guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(2,4-diméthoxyphényl)-guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(*p*-*n*-butylphényl)-guanidine, la 1,2-bis(4-méthoxybenzoyl)-3-(*p*-chlorophényl)-guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(*p*-hydroxyphényl)-guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(*p*-éthoxycarbonylphényl)-guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(*p*-acétamidophényl)-guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(3,4-dichlorophényl)-guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(2-méthyl-5-tertiaire-butylphényl)-guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(2-méthyl-5-chlorophényl)-guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(*o*-carboxyphényl)-guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(4-carboxy-3-hydroxyphényl)-guani-

dine, la 1,2-dibenzoyl-3-(4-[carboxyméthyl]phényl)-guanidine, la 1,2-bis-(4-chlorobenzoyl)-3-phénylguanidine, la 1,2-bis(2-éthylbenzyl)-3-phénylguanidine, la 1,2-bis(4-méthoxy-benzoyl)-3-phénylguanidine, la 1,2-bis(4-cyclohexylbenzoyl)-3-*p*-tolylguanidine, la 1,2-bis(4-phénylbenzoyl)-3-phénylguanidine, etc.

Le stabilisant de l'invention est ajouté au chlorure de polyvinyle rigide en général après incorporation du stabilisant à la chaleur. Le mélange s'effectue par les techniques classiques de broyage. Après mélange soigné, le chlorure de polyvinyle peut être mis sous la forme d'une pellicule ou d'un autre article manufacturé par moulage par compression, par extrusion, par moulage par injection, par calandrage, etc.

On peut naturellement modifier le chlorure de polyvinyle rigide par d'autres additifs selon l'usage final recherché. Parmi ces additifs, on citera les matières de charge, les agents antistatiques, les agents lubrifiants, les pigments, les colorants, etc.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter; dans ces exemples les indications de parties et de % s'entendent en poids, sauf indication contraire.

Exemple 1. — On prépare une série de pellicules de 1,25 mm d'épaisseur à partir de compositions de chlorure de polyvinyle contenant : 1° 0,5 % d'un additif de formule I indiqué dans le tableau II

ci-après; et 2° une quantité suffisante pour stabiliser à la chaleur d'un mercaptide d'organoétain du commerce (Thermolite 31). On prépare également une pellicule de chlorure de polyvinyle ne contenant pas d'additif de formule I. Le chlorure de polyvinyle utilisé dans cet exemple ne contient pas de plastifiant.

Les pellicules sont ensuite exposées à la lumière ultraviolette fournie par une lampe fluorescente « Sunlamp-Blacklight » (lampe solaire-lumière noire), en poursuivant l'exposition jusqu'à ce qu'on atteigne une augmentation déterminée de coloration jaune. Cette augmentation de coloration jaune est exprimée par une modification ou un accroissement de l'Indice de Jaune (I.J.) de 15 unités. L'Indice de Jaune est déterminé sur un colorimètre différentiel (Color-master) par la formule ci-après :

$$\text{Indice de Jaune} = 70 \left(1,0 - \frac{\text{Bleu}}{\text{Vert}} \right)$$

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau II-ci-dessus.

Exemple 2. — On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais on utilise deux nouveaux additifs de formule I dans le chlorure de polyvinyle comparativement au même échantillon témoin; la dose est de 0,1 %; on observe les résultats ci-après :

TABLEAU III

N°	Guanidine utilisée comme additif				Exposition à la lampe à ultraviolet (heures pour une augmentation de 15 points de l'Indice de Jaune)
	R	R	R'	R'	
1.....	H	H	<i>p</i> -NHCOCH ₃	H	300
2.....	<i>p</i> -OC ₂ H ₅	<i>p</i> -OC ₂ H ₅	H	H	230

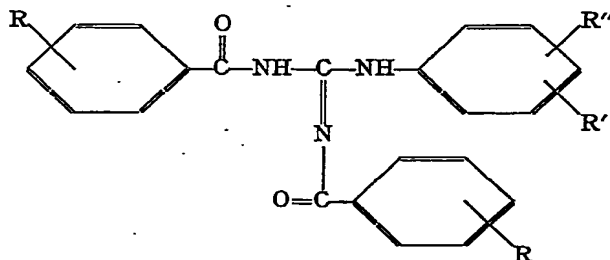
RÉSUMÉ

L'invention comprend notamment :

A. Un procédé de stabilisation du chlorure de polyvinyle rigide contre les effets de dégradation de

la lumière, remarquable notamment par les points suivants, considérés isolément ou en combinaison :

1° On incorpore dans le chlorure de polyvinyle une quantité suffisante d'un stabilisant de formule :



dans laquelle, R et R' représentent séparément des atomes d'hydrogène, des restes alkyles contenant jusqu'à 18 atomes de carbone, des restes cycloalkyles contenant de 5 à 6 atomes de carbone, des restes aryles monocycliques, des restes hydroxy;

alkoxy contenant jusqu'à 18 atomes de carbone ou des halogènes; R'' a la même signification que R ou représente des restes carboxyméthyles, des restes alkoxy-carbamyles inférieurs, des restes alkanamido inférieurs ou des restes carboxyles;

2° On utilise, à la concentration de 0,1 à 2 %, la 1,2-dibenzoyl-3-(p-méthoxyphényl)guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(p-chlorophényl)guanidine, la 1,2-di(p-méthoxybenzoyl)-3-(p-méthoxy-phényl)-guanidine, la 1,2-dibenzoyl-3-(2,4-diméthoxyphényl)guanidine, ou la 1,2-di(p-méthoxybenzoyl)-3-(p-chlorophényl)guanidine.

B. A titre de nouvelle composition de matière,

le chlorure de polyvinyle rigide contenant de 0,1 à 2,0 % des composés stabilisants définis ci-dessus sous A.

Société dite :
AMERICAN CYANAMID COMPANY

Par procuration :
BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD & G. HOUSSARD